

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/509299

Rec'd PCT/PTO 24 SEP 2004



REC'D 03 APR 2003
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 13 967.9

Anmeldetag: 28. März 2002

Anmelder/Inhaber: SMS Demag AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen zur Herstellung von Stahl

IPC: C 21 C, C 22 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Joos

BEST AVAILABLE CO. BEST AVAILABLE COPY

25.03.2002

39 726

SMS Demag AG, Eduard-Schloemann-Str. 4, 40237 Düsseldorf

Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen zur Herstellung von Stahl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen zur Herstellung von Stahl, wobei in einem metallurgischen Gefäß eine kohlenstoffhaltige Eisenschmelze einer Entkohlung durch Zugabe von Sauerstoff ausgesetzt wird und eine Teilmenge der metallischen Legierungselemente verschlackt, wobei die Metallschmelze aus dem metallurgischen Gefäß abgezogen wird, währenddessen die Schlacke unreduziert im metallurgischen Gefäß verbleibt und anschließend das metallurgische Gefäß mit einer neuen Charge Eisenschmelze befüllt wird und erneut ein Entkohlungsprozess durchgeführt wird.

Die Herstellung von nichtrostenden Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen findet üblicherweise in einer zweistufigen Metallurgie statt. Zunächst wird chromhaltiger Schrott im Elektrolichtbogenofen eingeschmolzen und anschließend in ein weiteres Gefäß chargiert, um dort auf die gewünschte Zusammensetzung gefrischt und legiert zu werden. Bei den bekannten Konverterprozessen zur Herstellung von hochchromhaltigen Stählen, wie AOD (Argon-Oxygen-Decarburization) bzw. AOD-L (mit Lanze), MRP (Metall Refining Process) bzw. MRP-L (mit Lanze), CLU (Creusot-Loire-Uddelholm) oder ASM (Argon Secondary Metallurgy) wird die prinzipielle Reaktion der Entkohlung in einem Mehrstoffsystem durchgeführt, wobei die Reduktion des Chromoxids mit Kohlenstoff neben der Direktreduktion des Kohlenstoffs den grundsätzlichen Mechanismus darstellt. Nach der Oxidation des Chroms wird das Chromoxid durch den in der Schmelze gelösten Kohlenstoff re-

duziert, wobei das entstehende Kohlenmonoxid in die Gasatmosphäre oberhalb der Schmelze abgeführt wird.

Wegen der Unvollständigkeit dieser Chromreduktion während der Entkohlung gelangt eine Teilmenge des Chromoxids in Form von verschiedenen Spinellen in die Schlacke. Der Reduktionseffekt wird mit fortlaufender Entkohlung abgeschwächt, da der Gehalt an Kohlenstoff als Reduktionselement mit der Zeit abnimmt.

Die Wirtschaftlichkeit der Prozesse beruht darauf, das Chrom aus der Schlacke für die Metallschmelze zurückzugewinnen. Nach konventionellen Prozessen wird hierzu am Ende jedes Entkohlungsprozesses bzw. jedes Sauerstoff-Blasvorgangs die Reduktion der Schlacke mit Silizium-Trägern bzw. Aluminium durchgeführt. Der Schmelze wird beispielsweise hochaffines Silizium in Form von FeSi zugesetzt, um unter starkem Rühren das Chromoxid der Schlacke zu reduzieren. Der Chromgehalt des Metallbades steigt dann wieder an.

Um ein solches Verfahren zu vereinfachen und damit wirtschaftlicher zu machen, schlägt die WO 00/79014 zur Rückgewinnung von metallischem Chrom aus Chromoxid enthaltenden Schlacken vor, die am Ende eines Blas- oder Behandlungsvorgangs in einem Konverter oder einer Vakuumanlage angefallene Schlacke unreduziert abzustechen und die Schlacke in einen Elektroofen zu chargieren. Dieser Elektroofen wird zusätzlich mit einer Charge aus Schrott und ggfs. Reststäuben gefüllt; des weiteren werden Kohlenstoff und ggfs. Silizium zugegeben. Während des Einschmelzens der Charge wird das Chromoxid in der Schlacke durch den zugegebenen Kohlenstoff und das Silizium direkt zu metallischem Chrom reduziert. Der konventionelle Behandlungsschritt der Schlackenreduktion unmittelbar nach dem ersten Schmelzvorgang wird unterlassen.

Aus der JP 9184007 ist eine Behandlungsmethode einer Schmelze eines rostfeien Stahls unter Verwendung einer chromreichen Schlacke beschrieben. Hierzu wird

geschmolzenes Roheisen in ein Gefäß mit verbliebener chromhaltiger Schlacke aus der vorherigen Charge gegeben und anschließend mit Sauerstoff geblasen. Das Chromoxid der Schlacke wird durch Kohlenstoff reduziert und geht als metallisches Chrom in die Schmelze über. Anschließend erfolgt ein Zwischenabschlacken und ein erneuter Blasvorgang auf das Roheisen, wobei erneute Schlacke entsteht. Anschließend wird der Stahl abgestochen, und die Schlacke verbleibt für die nächste Chargierung im Behandlungsgefäß.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen zur Herstellung von Stahl so weiterzuentwickeln, dass bei der Entkohlung der Verlust an den metallischen – teuren – Legierungselementen durch Verschlackung gering ist. Insbesondere soll die Verschlackung von Chrom bei chromhaltigen Schmelzen minimiert werden und der Rückgewinnungsgrad an metallischem Chrom hoch sein.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterentwicklungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Erfindungsgemäß wird ohne Zwischenabschlacken die Schlacke mit den Metalloxiden, die während mehrerer Entkohlungsprozesse der Schmelze anfallen, zunehmend gesättigt und aufgrund des zunehmenden Anteils an Metalloxiden in der Schlacke der Verschlackung der metallischen Legierungselemente zunehmend entgegengewirkt. Die Behandlung findet ohne Zwischenabschlacken der Schlacke statt, die sich über mehrere Chargen an Roheisen und mehreren Abstichen an Stahlschmelze, ansammelt. Da kein Zwischenabschlacken stattfindet, steigt die Konzentration der Metalloxide in der Schlacke, wobei eine zunehmende Konzentration einer Verschlackung mehr und mehr entgegenwirkt, d.h. die Tendenz zur Metalloxidation sinkt.

Für eine Sättigung bzw. annähernde Sättigung der Schlacke bedarf es mehrerer hintereinander ohne Abschlackung durchgeföhrter Entkohlungsprozesse, vorteilhaft sind 3 bis 4 Entkohlungsprozesse. Hierbei reichert sich die Schlacke pro Entkohlungsprozess nicht proportional an Metalloxiden an, sondern es wird vorteilhaft immer weniger pro Entkohlungsprozess verschlackt. Bei vollständiger Sättigung der Schlacke an Metalloxiden ist eine weitere Verschlackung unterbunden.

Erst nachdem der Sättigungsgrad oder ein annähernder Sättigungsgrad der Schlacke erreicht ist, wird die Schlacke reduziert und anschließend abgeschlackt. Während der Entkohlungsprozesse wird die Schlacke mit der Schmelze stark vermischt, was die Reaktionen begünstigt.

Insgesamt werden durch das vorgeschlagene Verfahren die Metalloxidation minimiert und metallische Legierungselemente mit hohem Wirkungsgrad zurückgewonnen, d.h. die Metallausbringung der Stahlschmelze ist hoch.

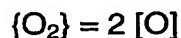
Des weiteren ergeben sich folgende Vorteile:

- Verkürzung der gesamten Behandlungszeit einer Schmelze bis zu 15-20 min je nach Technologieart (AOD, MRP etc.), da nicht pro Schmelze abgeschlackt wird;
- Senkung des FeSi-Verbrauchs, da erst nach mehreren Schmelzen die gesamt hoch mit Metalloxiden angereicherte Schacke reduziert wird;
- Senkung des Verbrauchs an Schlackebildnern, da nicht pro Schmelze abgeschlackt wird;
- Senkung des spezifischen Sauerstoffverbrauchs zur Entkohlung;
- Senkung des spezifischen Inertgasverbrauchs bzw. von Gasgemischen;
- Erhöhung der Lebensdauer des FF-Materials;
- Erhöhung der Lebensdauer der Sauerstoffdüsen und Spülsteine
- Verbesserung des Energiehaushaltes des Konverters.

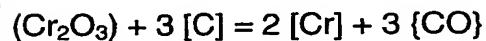
Nachfolgend wird das Verfahren am Beispiel einer hochchromhaltigen Schmelze unter Minimierung der Chromoxidation und Rückgewinnung des metallischen Chroms beschrieben.

Das Verfahren wird in einem bekannten metallurgischen Gefäß, einem Konverter oder einer Vakuumanlage, mit Entkohlungsprozessen durch Einbringen von Sauerstoff, insbesondere Einblasen von Sauerstoff mit einer Lanze, durchgeführt.

Bei dem Blasvorgang mit Sauerstoff und Dissoziation des Sauerstoffs im Bad findet aufgrund der Mengenverhältnisse der Elemente Chrom (mehr als 5 Masse-%) und Kohlenstoff (etwa 1 Masse-%) neben der Direktentkohlung auch eine Chromoxidation des metallischen Chroms statt.



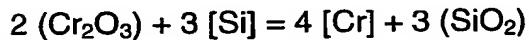
Das sich bildende Chromoxid reichert sich auf einer Blasenoberfläche oder im Brennfleck an und wird mit dem in der Schmelze aufgelösten Kohlenstoff nach der folgenden Gleichung reduziert.



Das metallische Chrom wird in die Schmelze zurück geführt und das Kohlenmonoxid in die Gasatmosphäre oberhalb der Schmelze abgeführt.

Diese Reduktion des Chromoxids läuft nur unvollständig ab, so dass eine Teilmenge des Cr_2O_3 in die Schlacke gelangt. Dieser Reduktionseffekt wird mit fortlaufender Entkohlung zunehmend abgeschwächt, da der Gehalt am Reduktionsmittel Kohlenstoff zeitlich abnimmt.

Nach der Erfindung wird nun durch das Durchführen von mehreren Entkohlungsprozessen durch Sauerstoffblasen hintereinander der Anteil des Chromoxids in der Schlacke mehr und mehr erhöht, bis die Schlacke an Chromoxid gesättigt, währenddessen einer weiteren Verschlackung von metallischem Chrom entgegengewirkt wird. Die an Chromoxiden gesättigte Schlacke wird anschließend direkt mit insbesondere FeSi nach der folgenden Gleichung reduziert.



Die Erfindung bezieht sich hierbei nicht nur auf die Rückgewinnung von metallischem Chrom, sondern auch auf alle anderen Legierungselemente, deren Verschlackung unerwünscht ist. Der Sauerstoff bei der Entkohlung kann neben einer Lanze auch durch Bodendüsen in das Behandlungsgefäß eingebracht werden.

SMS Demag AG, Eduard-Schloemann-Str. 4, 40237 Düsseldorf

**Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen
zur Herstellung von Stahl**

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen zur Herstellung von Stahl,
wobei in einem metallurgischen Gefäß eine kohlenstoffhaltige Eisenschmelze einer Entkohlung durch Zugabe von Sauerstoff ausgesetzt wird und eine Teilmenge der metallischen Legierungselemente verschlackt,
wobei die Metallschmelze aus dem metallurgischen Gefäß abgezogen wird, währenddessen die Schlacke unreduziert im metallurgischen Gefäß verbleibt und anschließend das metallurgische Gefäß mit einer neuen Charge Eisenschmelze befüllt wird und erneut ein Entkohlungsprozess durchgeführt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass ohne Zwischenabschlacken die Schlacke zunehmend mit Metalloxiden, die während mehrerer hintereinander ablaufender Entkohlungsprozesse der Schmelze anfallen, gesättigt wird, wodurch einer Verschlackung der metallischen Legierungselemente zunehmend entgegengewirkt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens drei bis vier Entkohlungsprozesse hintereinander durchgeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass, nachdem der Sättigungsgrad oder ein annähernder Sättigungsgrad der Schlacke erreicht ist, die Schlacke reduziert wird und erst dann aus dem Gefäß abgezogen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass während des Entkohlungsprozesses die Schlacke mit der Schmelze stark vermischt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei einer chromhaltigen Stahlschmelze die Schlacke mit Chromoxiden, die während der Entkohlungsprozesse aufgrund der Unvollständigkeit der Chromreduktion durch Kohlenstoff entstehen, zunehmend gesättigt wird und nach Erreichen eines Sättigungsgrades oder eines annähernden Sättigungsgrades die Schlacke mit Reduktionsmitteln für Chromoxid, insbesondere FeSi und Aluminium, reduziert wird und dann die reduzierte Schlacke abgestochen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass aufgrund der Reduktion des Chromoxids in der Schlacke mit dem Kohlenstoff im Schmelzbad eine starke Rührwirkung entsteht.

SMS Demag AG, Eduard-Schloemann-Str. 4, 40237 Düsseldorf

**Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen
zur Herstellung von Stahl**

Zusammenfassung:

Bei einem Verfahren zur Behandlung von legierten kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen zur Herstellung von Stahl, wobei in einem metallurgischen Gefäß eine kohlenstoffhaltige Eisenschmelze einer Entkohlung durch Zugabe von Sauerstoff ausgesetzt wird und eine Teilmenge der metallischen Legierungselemente verschlackt, wobei die Metallschmelze aus dem metallurgischen Gefäß abgezogen wird, währenddessen die unreduzierte Schlacke im metallurgischen Gefäß verbleibt und anschließend das metallurgische Gefäß mit einer neuen Charge Eisenschmelze befüllt wird und erneut ein Entkohlungsprozess durchgeführt wird, soll bei Entkohlung der Verlust an den metallischen - teuren - Legierungselementen durch Verschlackung gering sein. Dies wird dadurch erreicht, dass ohne Zwischenabschlacken die Schlacke zunehmend mit Metalloxiden, die während mehrerer hintereinander ablaufender Entkohlungsprozesse der Schmelze anfallen, gesättigt wird, wodurch eine Verschlackung der metallischen Legierungselemente zunehmend entgegengewirkt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.